

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-324084

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/02	L D X		C 0 8 L 25/02	L D X
C 0 8 F 297/04	M R F		C 0 8 F 297/04	M R F
C 0 8 J 5/00	C E T		C 0 8 J 5/00	C E T
C 0 8 L 53/02	L L Y		C 0 8 L 53/02	L L Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-142658

(22) 出願日 平成8年(1996)6月5日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 戸谷 英樹

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学
工業株式会社千葉工場内

(72) 発明者 松井 正光

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学
工業株式会社千葉工場内

(72) 発明者 新貝 雅文

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学
工業株式会社千葉工場内

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体樹脂組成物、成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 透明性、耐衝撃性に優れたビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素系重合体からなる樹脂組成物、成形体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなり、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの特有な重量比を有し、且つビニル芳香族炭化水素のブロック率が特有の範囲であるビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体10～90重量部とビニル芳香族炭化水素系重合体10～90重量部からなり、且つビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素系重合体のMFRの比が特有の範囲を有する樹脂組成物。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (I) ビニル芳香族炭化水素と共役ジェンからなり、(1) ビニル芳香族炭化水素と共役ジェンとの重量比が 60/40~90/10 で、(2) ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素のブロック率 (%) = $(W/W_0) \times 100$ が 25~90 % (但し、 W = ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素ブロックの重量、 W_0 = ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全重量を示す。) であるビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 10~90 重量部と、

(II) ビニル芳香族炭化水素系重合体 10~90 重量部からなり、(I) と (II) の MFR の比が、1/5~5/1 であることを特徴とするブロック共重合体樹脂組成物 [但し (I) と (II) の合計を 100 重量部とする]。

【請求項 2】 請求項 1 記載の (I) のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が、5000~35000 と 40000~200000 であることを特徴とするブロック共重合体樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載のブロック共重合体樹脂組成物からなる成形体。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 記載の (I) と (II) [但し、(I) と (II) の MFR の比が、1/5~5/1] を同時に成形機に供給し成形してなる成形体。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 記載の (I) と (II) [但し、(I) と (II) の MFR の比が、1/5~5/1] を同時に成形機に供給し成形することを特徴とする成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は透明性、耐衝撃性に優れたビニル芳香族炭化水素と共役ジェンからなるビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素系重合体からなる樹脂組成物、成形体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リビングアニオン重合により、有機溶媒中でアルキルリチウムを開始剤としてビニル芳香族炭化水素と共役ジェンをブロック共重合させると、ビニル芳香族炭化水素と共役ジェンの重量比及び共重合体の構造により種々の物性を有するビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体を得られることが知られている。ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体は、一般に優れた耐衝撃性と透明性を有する重合体で、ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体中の共役ジェンの含有量が多いと熱可塑性エラストマーとなるが、ビニル芳香族炭化水素の含有量が多くなると熱可塑性プラスチックとしての特性を示す。この優れた特性を生かす種々の製造方法が特公昭 36-19286 号公報、特公昭 48-4106 号公報等に公開されている。又、これらの優れた特性に加え多種

のビニル芳香族炭化水素重合体との相溶性に優れるため補強用としても用いられ、例えば、特公昭 45-19388 号公報、特公昭 47-43618 号公報、特公昭 51-27701 号公報等に開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらのビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体樹脂組成物は、透明性、耐衝撃性とも比較的良好ではあるものの、十分な混練操作を経ないと、所望の透明性や耐衝撃性が得られない、そして、その混練操作には多大なコストが発生するという問題点を有していた。

【0004】

【問題を解決するための手段】 こうした現状において、本発明者らは、透明性や耐衝撃性の優れた成形体を容易に得ることについて鋭意検討を進めた結果、ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の含有量及びブロック率を規定したビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体と、種々のスチレン系樹脂等のビニル芳香族炭化水素系重合体を特定の MFR 比及び特定の割合で混合することによりその目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は、(I) ビニル芳香族炭化水素と共役ジェンからなり、(1) ビニル芳香族炭化水素と共役ジェンとの重量比が 60/40~90/10 で、(2) ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素のブロック率 (%) = $(W/W_0) \times 100$ が 25~90 % (但し、 W = ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素ブロックの重量、 W_0 = ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全重量を示す。) であるビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 10~90 重量部と、

(II) ビニル芳香族炭化水素系重合体 10~90 重量部からなり、(I) と (II) の MFR の比が、1/5~5/1 であるブロック共重合体樹脂組成物 [但し (I) と (II) の合計を 100 重量部とする]、及びその組成物を成形してなる成形体、特に上記 (I) と (II) を同時に成形機に供給し成形してなる成形体及びその製造方法である。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明にて使用されるビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 (I) は、下記の通りである。本発明のビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 (I) に用いられるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等があるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。

【0007】 本発明のビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 (I) に用いられる共役ジェンとしては 1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン (イソプ

レン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等であるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。

【0008】本発明のビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体(1)を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンに由来する重量比は60/40~90/10であり、好ましくは70/30~85/15である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンが60/40未満ではビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体の透明性と剛性が、90/10を超えると耐衝撃性がそれぞれ低下してしまいブロック共重合体樹脂組成物としたときにそれらの物性が低下する為実用に供せない。

【0009】本発明のビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体(1)の好ましい数平均分子量は60000~500000であり、更に好ましくは80000~300000である。60000未満では樹脂の十分な剛性と耐衝撃性が得られず、又、500000を超えると加工性が低下してしまいブロック共重合体樹脂組成物としたときにそれらの物性が低下してしまい好ましくない。

【0010】ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックは、上記のビニル芳香族炭化水素の1種又は2種以上を重合することによって得られるが、単一のビニル芳香族炭化水素からなる重合体ブロックでも複数のビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックであってもよい。

【0011】本発明のビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素のブロック率は25~90重量%、好ましくは50~85重量%である。25重量%未満では透明性と剛性が、90重量%を超えると耐衝撃性がそれぞれ低下してしまう。又、ブロック率がこの範囲にあることが、(II)のビニル芳香族炭化水素系重合体と混合し成形した際の良好な透明性を保つ為に必要である。尚、ビニル芳香族炭化水素のブロック率は、ブロック率(%)=(W/W₀)×100

(但し、W=ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素ブロックの重量、W₀=ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全重量を示す。)より求められる。ここでビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全重量は重合に供した全ビニル芳香族炭化水素の重量であり、ビニル芳香族炭化水素ブロックの重量は、ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体をオゾン分解して[Y. TANAKA, et al., RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 58, 16 (1985)に記載の方法]得たビニル芳香族炭化水素重合体成分のGPC測定(検出器として波長を254nmに設定した紫外分光検出器を使用)において、各ピークに対応する分子量を標準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成した検量線から求め、数平均分子量3000を超えるものをそのピーク面積よ

り定量して求めた。

【0012】本発明においては、上記のビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体をオゾン分解して得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロックは好ましくはその数が2つ以上必要であり、更にこれらのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量は、5000~35000及び40000~200000、更に好ましくは5000~30000及び40000~150000、特に好ましくは5000~20000及び40000~70000の範囲にそれぞれ含まれていることが望ましい。

【0013】又、上記のビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体をオゾン分解して得たこれらのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が5000~35000の範囲にあるGPCにおける面積(A1)と40000~200000の範囲におけるGPCの面積(A2)においては特に限定はないが、好ましくはA1/A2の面積比が75/25~9/91、特に好ましくは66/34~17/83の範囲である。これらのビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が5000~35000及び40000~200000の範囲内ないと、上記(II)のビニル芳香族炭化水素系重合体との相溶性が悪くなりやすく、特に(I)と(II)を同時に成形機に供給して成形した際の透明性が悪くなる傾向がある。

【0014】ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体(I)の構造は、上記の要件が満たされればいかなる形式をとることもできるが、好ましい例としては下記の様な一般式を有するものが挙げられる。

- a. A_1-B-A_2
- b. $A_1-C-B-A_2$
- c. $A_1-B-A_2-B-A_1$
- d. $A_2-B-A_1-B-A_2$
- e. $A_1-B-A_1-B-A_2$
- f. $A_1-C-B-A_2-B-A_1$
- g. $A_1-C-B-A_2-C-B-A_1$
- h. $(A_1-B-A_2-B)_n-X$
- i. $(A_1-C-B-A_2-B)_n-X$
- j. $(A_1-B-A_2-B)_n-X$
- k. $(A_1-B-A_1-B-A_2-B)_n-X$

【0015】上記構造式中のA₁及びA₂は、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックであり、その数平均分子量、及びその面積比は前述のオゾン分解及びGPC測定により測定が可能である。

【0016】上記構造式中のBは、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンよりなる重合体ブロックであり、構造式内にBが2つ以上ある場合は、その構造(分子量、組成分布等)が同一であっても、異なってもかまわない。

【0017】上記構造式中Cは共役ジエン重合体ブロックであり、前掲の共役ジエンを重合することによって得

られるが、単一の共役ジエンの重合体であっても複数の共役ジエンの共重合体であってもよい。又、構造式内に C が 2 つ以上ある場合は、その分子量が同一であっても異なってもかまわない。ブロック C の形成に際し、共役ジエンの添加量に制限はないが、全モノマー量に対し、1~15%であることが好ましい。

【0018】又、上記構造式中 X は多官能カップリング剤の残基、又は、開始剤として用いられる多官能有機リチウム化合物の残基であり、n は 2~4 の整数である。本発明において用いられる多官能カップリング剤としては、四塩化ケイ素、エポキシ化大豆油等が挙げられる。多官能有機リチウム化合物としては、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。

【0019】次に、ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 (I) の製造について説明する。ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 (I) は、有機溶媒中有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンのモノマーを重合することにより製造できる。有機溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。

【0020】有機リチウム化合物は、分子中に 1 個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、上記記載の多官能有機リチウム化合物等が使用できる。

【0021】ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 (I) を構成するビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは、前掲したものを使用することができ、それぞれ 1 種又は 2 種以上を選んで重合に用いることができる。

【0022】ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 (I) の分子量及びビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量は、モノマーの添加量に対する開始剤の添加量により制御できる。

【0023】ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体 (I) のブロック率は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合させる際のランダム化剤の添加量により制御できる。

【0024】ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン (THF) が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。適当なエーテル類として

は THF の他にジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。アミン類としては第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの外、環状アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等がランダム化剤として用いることができる。

【0025】ランダム化剤の添加量としては、全仕込モノマー 100 重量部に対し、0.001~10 重量部が好ましい。添加時期は重合反応の開始前でも良いし、前記のビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体の一般的な構造式中におけるブロック B の重合前でも良い。又、必要に応じ追加添加することもできる。

【0026】その他、機械的にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に連続フィードするか、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に交互に少量ずつ分添することによってもブロック率は制御できる。

【0027】本発明で使用されるビニル芳香族炭化水素系重合体 (II) としては、i) ビニル芳香族炭化水素重合体と ii) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルとの共重合体が挙げられる。

【0028】i) のビニル芳香族炭化水素重合体としては、前述のビニル芳香族炭化水素の単独重合体、或いは 2 種以上のビニル芳香族炭化水素の共重合体を用いられる。特に一般的なものとしてはポリスチレンが挙げられる。

【0029】ii) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルとの共重合体としては、前記のビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルを重合することによって得られる。

【0030】(メタ) アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 (2-エチル) ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 (2-ヒドロキシ) エチル等が挙げられる。

【0031】上記のビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルとの共重合体は、ビニル芳香族炭化水素 / (メタ) アクリル酸エステルの重量比が、5/95 以上であり、好ましくは 40/60 以上であり、更に好ましくは 70/30 以上であるモノマー混合物を重合して得られる。

【0032】本発明のブロック共重合体樹脂組成物で規定する MFR は、JISK-6871 (200℃、5 kg 荷重) に準拠して測定された値であり、その値は成分 (I) 及び (II) の分子量又は可塑剤の添加量によって調整できる。具体的には、分子量については、(I) は

前述の様に開始剤の添加量によって、又 (I) はメルカブタン類等の分子量調節剤によって調整できる。又、使用される可塑剤としては、ブチルステアレートや白色鉱油等が挙げられる。

【0033】本発明のブロック共重合体樹脂組成物においては、成分 (I) と (II) の MFR の比は、 $1/5 \sim 5/1$ 、更に好ましくは、 $1/4 \sim 4/1$ であることが必要である。この範囲を逸脱すると、両者の相溶性が悪くなる為、成形体の透明性が低下したり、フローマーク等の成形不良が発生する為好ましくない。特に、(I) と (II) を同時に成形機に供給し成形する場合にこの不良が起りやすい。

【0034】本発明のブロック共重合体樹脂組成物においては、成分 (I) と (II) の混合比は $10/90 \sim 90/10$ であることが必要である。 $10/90$ 未満では耐衝撃性が劣る為、又、 $90/10$ を越えると剛性が劣る為実用に供せない。

【0035】又本発明においては、シートやフィルムのプロッキング防止を目的として、その透明性を損なわない範囲において、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) 等のゴム変性スチレン系重合体を添加することができる。具体的な添加量としては、本発明の組成物に対して、10重量部以下が好適である。

【0036】本発明に示したブロック共重合体組成物を各分野で有効に活用するためには、必要に応じて種々の添加剤を配合することが望ましい。添加剤としては、各種安定剤、滑剤、加工助剤、プロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、顔料、無機充填剤等が挙げられる。

【0037】安定剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤などが挙げられる。プロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば、脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪族アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等が挙げられる。無機充填剤としては、シリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、カオリン、ガラスビーズ等が挙げられる。これらの添加剤は、ブロック共重合体組成物に対して5重量部以下の範囲で使用する事が好ましい。

【0038】本発明の組成物は、成分 (I) と成分 (II) を混合することによって得られるが、その混合方法は公知のいかなる方法でも良い。例えば、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー、Vブレンダー及びリボンブレンダー等でドライブレンドしてもよく、更に押出機で熔融してペレット化してもよい。又、重合体溶液同士を混合した後、溶剤を除去する方法も用いることができる。

【0039】本発明の成形体は、上記組成物を、射出成形機、ブロー成形機、シート成形機、射出ブロー成形機、インフレーション成形機等の成形機に供給し成形することによって得ることができる。更に、成形機に供給する前に成分 (I) と (II) を混合し押出機で熔融、ペレット化するという操作を経ることなく同時に成形機に供給する方法としては、上述のドライブレンドしたものを供給する方法や、成形機のホッパーに両樹脂を別々に定量的に供給する方法も採用することができる。特に供給する方法にこだわるものではない。

【0040】成形機のスクリュウは、最も汎用性の高いフルフライトスクリュウを用いることができるが、より混練性の高いダルメージタイプ等を用いることもできる。

【0041】本発明の成形体のひとつである熱収縮性フィルムは、上記の該ブロック共重合体樹脂組成物を用い公知のTダイ法、チューブラ法で押し出したシート、フィルムを一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得ることができる。一軸延伸の例としては、押し出されたシートをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する、押し出されたチューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出されたシートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向に延伸する、押し出されたチューブ状フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時又は別々に延伸する方法等が挙げられる。

【0042】フィルム製膜時の延伸温度は特に規定はないが、好ましくは $60 \sim 120^\circ\text{C}$ である。 60°C 未満では延伸時にシートやフィルムが破断しやすく、又、 120°C を越える場合は良好な収縮特性が得られにくい。好ましくない。フィルム製膜時の延伸倍率は、特に制限はないが、 $1.5 \sim 8$ 倍が好ましい。 1.5 倍未満では熱収縮性が不足してしまい、又、 8 倍を越える場合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は 80°C において 10% 以上にすることが好ましい。 10% 未満では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えやすく好ましくない。フィルムの厚さは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が好適である。

【0043】熱収縮性フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール等が特に好適であるが、その他、包装フィルム等にも適宜利用することができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例によって限定を受けるものではない。

【0045】ブロック共重合体 A、B、D～G の製法
シクロヘキサン中、n-ブチルリチウムを開始剤、テト

ラヒドロフランをランダム化剤として、スチレンとブタジエンを重合し表 1 に示すような構造上の特徴をもつブロック共重合体を製造した。尚、ポリスチレンブロック A_1 、 A_2 の数平均分子量は n -ブチルリチウム及びスチレンの添加量で、ブロック率はテトラヒドロフランの添加量で調整した。

【0046】ブロック共重合体 C の製法

ブロック共重合体の構造が $(A_1-B-A_2-B)_4-X$ の一般式で表されるブロック共重合体を製造し、その構造上の特徴を同じく表 1 に示した。具体的には、 A_1-B-A_2-B までの重合終了後、使用した n -ブチルリチウムに対して $1/4$ モルの四塩化ケイ素を添加してカップリング反応をさせることにより製造した。

【0047】実施例 1～8 及び比較例 1～5

表 2 に示した重合体を成分 (II) とし、表 3 及び表 4 の配合でダンブラーミキサーにてドライブレンドした後、日精樹脂工業 (株) 社製 FS-55 (20z 射出成形機) を用い、 220°C で縦×横×厚さ = $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 2\text{mm}$ のプレート射出成形し、物性試験用に使用した。その結果を同じく表 3 及び表 4 に示した。表に示した物性より、本発明のブロック共重合体樹脂組成物は、透明性及び耐衝撃性に優れることがわかる。

【0048】表 3 及び 4 中の物性の測定は下記の方法によった。

(1) 落錘強度：前述のプレートを 20°C の雰囲気において、先端の R が $10\text{m}/\text{m}\phi$ の錘を重量及び高さを変えて落下させ、破壊の起こらない最高の高さを求め、重量×高さで表示した。

(2) 曇度：前述のプレートを ASTM-D-1003 の方法により測定した。尚、測定に使用したプレートは、射出成形後 $23^\circ\text{C} \times 50\% \times 24$ 時間、状態調整を行った。

【0049】実施例 9

実施例 2 の配合でドライブレンドした組成物を、田辺プラスチック機械 (株) 社製 VE-40-50 (シート成形機) を用い、 210°C で厚さ 0.3mm にシート成形し、その物性を測定した。結果を表 5 に示した。良好な透明性と耐衝撃性を有し、シートとして十分使用可能である。

【0050】実施例 10

実施例 1 の配合でドライブレンドした組成物を用い、実施例 9 と同様に厚さ 0.3mm のシートを成形した。次いで、(株) 東洋精機製作所製二軸延伸装置を用い、 100°C で 5 倍に横一軸延伸し、熱収縮性フィルムを作成した。物性を表 5 に示した。良好な透明性、耐衝撃性及び熱収縮率を有し、熱収縮性フィルムとしての使用が可能である。

【0051】比較例 6

比較例 3 の配合でドライブレンドした組成物を、田辺プラスチック機械 (株) 社製 VE-40-50 (シート成

形機) を用い、 210°C で厚さ 0.3mm にシート成形し、その物性を測定した。結果を表 5 に示した。

【0052】比較例 7

比較例 4 の配合でドライブレンドした組成物を用い、実施例 9 と同様に厚さ 0.3mm のシートを成形した。次いで、(株) 東洋精機製作所製二軸延伸装置を用い、 100°C で 5 倍に横一軸延伸し、熱収縮性フィルムを作成した。物性を表 5 に示した。

【0053】表 5 中の物性の測定は下記の方法によった。

(1) 引張強さ：JISK-6732 に準拠して測定した。

(2) 衝撃強度：テスター産業 (株) 社製フィルムインパクトテスターを用い、実施例 9 は先端の R が $10\text{m}/\text{m}\phi$ の錘で、実施例 10 は先端の R が $25\text{m}/\text{m}\phi$ の錘で各々測定した。

(3) 曇度：前述のシート及びフィルムを ASTM-D-1003 の方法により測定した。

(4) 熱収縮率：実施例 10 のフィルムを、 80°C の温水中に 30 秒間浸漬し、次式により算出した。

$$\text{熱収縮率}(\%) = \{ (L_1 - L_2) / L_1 \} \times 100$$

L_1 ：収縮前の長さ

L_2 ：収縮後の長さ

【0054】

【表 1】

*【0055】
【表2】

10

20

30

Mn: 数平均分子量

*

ビニル芳香族炭化水素系ブロック共重合体(I)						
ブロック共重合体の特徴	A	B	C	D	E	F
	A ₁ -B-A ₂					
	(A ₁ B:A ₂ B):X					
	A ₁ -B-A ₂					
	A ₁ -B-A ₂					
	A ₁ -B-A ₂					
	A ₁ -B-A ₂					
ブロック共重合体の構造	A ₁ -B-A ₂					
ブタジエン含有量:wt%	25	26	30	17	50	24
スチレンブロック率:%	79	70	88	76	75	95
ポリスチレンブロックA ₁ のMn	9200	15000	6000	10000	12000	18000
ポリスチレンブロックA ₂ のMn	50000	45000	42000	55000	48000	58000
MFR:g/10min	7.0	4.1	9.7	3.6	9.0	7.5

		ビニル芳香族炭化水素系重合体(II)				
		a	b	c	d	e
重合体の組成	スチレン	100	100	100	78	88
	メタクリル酸メチル	—	—	—	22	—
	アクリル酸n-ブチル	—	—	—	—	12
	MFR:g/10min	7.0	24.0	1.9	2.0	3.2

【0056】

* * 【表3】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配 合	ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体(Ⅰ)の種類と配合量:重量部	A 85	B 60	C 30	B 50	D 55	A 80	A 70	G 85
	ビニル芳香族炭化水素系重合体(Ⅱ)の種類と配合量:重量部	a 15	a 40	a 70	c 50	e 45	b 20	d 30	a 15
(Ⅰ)と(Ⅱ)のMFR比		1/1	1/1.7	1.4/1	2.2/1	1.1/1	1/3.4	3.5/1	1/1.3
物	落 錘 強 度: g × cm	1000×110	1000×80	100×130	1000×60	100×100	1000×90	1000×80	1000×70
性	曇 度: %	1.5	3.2	3.4	4.4	1.1	1.4	2.2	9

【0057】

※ ※ 【表4】

		比 較 例				
		1	2	3	4	5
配 合	ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体(Ⅰ)の種類と配合量:重量部	E 85	F 85	B 85	C 85	A 5
	ビニル芳香族炭化水素系重合体(Ⅱ)の種類と配合量:重量部	a 15	a 15	b 15	c 15	a 95
(Ⅰ)と(Ⅱ)のMFR比		1.3/1	1.1/1	1/5.9	5.1/1	1/1
物	落 錘 強 度: g × cm	>1000×200	1000×80	1000×160	>1000×200	50×10
性	曇 度: %	30	15	14	22	1.1

【0058】

【表5】

		実 施 例		比 較 例	
		9	10	6	7
配 合	ビニル芳香族炭化水素ブロック共重合体(I)の種類と配合量:重量部	B 60	A 85	B 85	C 85
	ビニル芳香族炭化水素系重合体(II)の種類と配合量:重量部	a 40	a 15	b 15	c 15
(I)と(II)のMFR比		1/1.7	1/1	1/5.9	5.1/1
物 性	引張強さ: kg/cm^2	321	256	260	212
	衝撃強度: $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$	558	568	891	1617
	曇 度: %	1.8	0.6	10	16
	熱収縮率: %	—	21	—	26

【0059】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体樹脂組成物は透明性、耐衝撃性に優れ、射出成形、ブロー成形、シート成形、インフレーション成形等が可能な為、各種成形品、シート、フィルム、熱収縮性フィルムとして使用で

きる。更には、一旦成形したシートに真空成形等を施し、種々の2次加工品としても使用できる。又、本組成物は成形性に優れる為、組成物中の各成分を同時に成形機に供給して成形する経済的なプロセスにも適用可能である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.